

Natalia Mazurkiewicz, Joanna Podlasińska

ZAWARTOŚĆ RTĘCI W GRZYBACH WIELKOOWOCNIKOWYCH Z OBSZARU WOJEWÓDZTWA ZACHODNIOPOMORSKIEGO

Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
Kierownik: dr R. Gamrat

Oznaczono zawartość rtęci w 7 gatunkach grzybów wielkoowocnikowych oraz w próbkach gleby zebranych na obszarze województwa zachodniopomorskiego. Całkowitą zawartość rtęci w suchej masie grzybów oznaczono za pomocą spektrometru absorpcji atomowej AMA 254. Stwierdzono najwyższą koncentrację rtęci w owocnikach czubajki kani oraz borowików szlachetnych. Natomiast najniższą zawartością rtęci odznaczały się owocniki krowiaków podwiniętych. Stwierdzono, że w większości przypadków grzyby kumulują więcej rtęci w kapeluszach niż w trzonach owocników.

Hasła kluczowe: grzyby, metale ciężkie, rtęć, bioakumulacja.

Key words: mushrooms, heavy metals, mercury, bioaccumulation.

Grzyby zbierane są na całym świecie, jednak wschodnia Europa jest liderem wśród konsumentów grzybów. Za najpowszechniej zbierane leśne gatunki uznaje się prawdziwki (*Boletes sp.*) oraz pieprznika jadalnego (*Cantharellus cibarius*), pospolicie zwanego „kurką” (1). Skup grzybów leśnych w Polsce w 2007 r. wynosił 4176 ton, w tym 513 ton stanowiły borowiki, 900 ton podgrzybki, a najwięcej przyjęto kurek – 2560 ton (ponad 50% wszystkich grzybów) (2). Przeciętna czeska rodzina zbiera rocznie około 7 kg grzybów na domostwo, a indywidualna konsumpcja grzybów może wynieść nawet 10 kg *per capita* (3).

Grzyby są cennym produktem ze względu na walory smakowe, wartości odżywcze oraz źródło substancji mineralnych (Cu, Fe, K, Mg, Se, P) i witamin (szczególnie B, D i K) (1). Niestety, oprócz pierwiastków przyjaznych człowiekowi grzyby gromadzą również metale ciężkie (4). Rtęć kuluje się przede wszystkim w nerkach i mózgu, przyczyniając się do zaburzeń w funkcjonowaniu organizmu (5). Najgroźniejsza forma tego metalu to metylortęć, która występuje w grzybach w ilości 3–20% rtęci całkowitej, a stopień jej bioakumulacji w organizmie człowieka dochodzi do 95% (5, 6).

Badania ryzyka nadmiernego pobrania rtęci z dzienną racją pokarmową nie wykazały zagrożenia przekroczenia PTWI (Provisionale Tolerable Weekly Intake – Tymczasowe Tolerowane Pobranie Tygodniowe), które wynosi 0,3 mg Hg/osobę/tydzień (6). Jednak ze względu na wielopokoleniową tradycję grzybobrania w Polsce, należy zwrócić szczególną uwagę na poziom metali ciężkich w grzybach, które są

zbierane i spożywane czasem w bardzo dużych ilościach, co może stanowić zagrożenie dla społeczeństwa, którego podstawą diety są grzyby – tania i łatwo dostępna żywność.

Celem pracy było określenie zawartości rtęci w owocnikach siedmiu gatunków grzybów oraz substracie glebowym zebranych na obszarze województwa zachodniopomorskiego.

MATERIAŁ I METODY

Owocniki 7 gatunków grzybów (6 jadalnych i 1 niejadalny) oraz glebę (z głębokość 0–15 cm, pobieranej spod owocników i w promieniu do 30 cm od owocnika) pozyskano do badań jesienią roku 2009 na obszarach leśnych przylegających do 6 miast województwa zachodniopomorskiego. Gatunki grzybów objęte badaniami to borowik szlachetny (*Boletus edulis*) – Choszczno i Świnoujście, czubajka kania (*Macrolepiota procera*) – Choszczno, Świnoujście i Złocieniec (2 szt.), podgrzybek brunatny (*Xerocomus badius*) – Gryfino (7 szt.), Wolin i Złocieniec, podgrzybek zajęczek (*Xerocomus subtomentosus*) – Gryfino i Police, gołąbek cukrowy (*Russula alutacea*) – Gryfino, kozłarz babka (*Leccinum scabrum*) – Złocieniec i krowiak podwinięty (*Paxillus involutus* – niejadalny) – Gryfino (2 szt.).

W sumie zebrano 21 zdrowych, nieuszkodzonych owocników grzybów, które oczyszczono plastikowym nożem bezpośrednio po zbiorze oraz podzielono na trzony i kapelusze. Każdy owocnik traktowany był jako osobna próbka. Następnie próbki suszono w temp. 60°C w suszarce, w której część metylortęci może ulegać stratom, jednak warunki te są przyjęte jako standard w tego typu badaniach (1, 3, 4, 8, 11, 14). Po wysuszeniu próbki grzybów rozdrobniono mechanicznie w młynku. Natomiast próbki gleby suszono w temperaturze pokojowej i po wysuszeniu przesiano przez sito o średnicy oczek 0,1 mm.

Zawartość rtęci całkowitej została oznaczona za pomocą spektrometru absorpcji atomowej AMA 254. Przy oznaczaniu próbek grzybów zastosowano: czas suszenia – 15 s, czas rozkładu – 130 s oraz czas pomiaru – 45 s. Wszystkie próbki grzybów oraz gleby zostały oznaczone dwukrotnie. Dla uzyskanych wyników wyliczono wartości średnie, odchylenia standardowe oraz współczynniki bioakumulacji (BCF).

Ocenę dokładności i precyzji stosowanych metod i procedur analitycznych dokonano na podstawie certyfikowanych materiałów odniesienia: INCT-TL-1 (liście herbaty), INCT-MPH-2 (mieszanka ziół polskich) oraz Loamy sand 4 CRM 036-050.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Najwyższą zawartością rtęci odznaczały się czubajki kanie oraz borowiki szlachetne. Najwyższą koncentrację Hg odnotowano w kapeluszu czubajki kani zebranej w okolicy Świnoujścia – 3,3 mg·kg⁻¹ (tab. I). Natomiast średnia zawartość rtęci dla wszystkich owocników tego gatunku (tylko kapelusze) wynosi 2,45 mg·kg⁻¹, niewiele mniejszą średnią zawartością rtęci odznaczały się kapelusze borowików szlachetnych – 2,34 mg·kg⁻¹ (tab. I).

Tabela I. Zawartość rtęci w badanych próbkach grzybów i gleby ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.)Table I. Content of mercury in samples of mushrooms and soil ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.w.)

Gatunek	Miejsce zbioru	Kapelusz	Trzon	Gleba
		$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.		
Borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i> Bull.: Fr.	Choszczno	2,4096±0,0943	1,1175±0,0178	0,0155±0,0007
	Świnoujście	2,2727±0,1524	1,0588±0,0759	0,0339±0,0103
	\bar{x}	2,3412±0,1233	1,0882±0,0469	0,0247±0,0055
Czubajka kania <i>Macrolepiota procera</i> (Scop. ex Fr.) Singer	Choszczno	2,5880±0,1206	1,2362±0,0199	0,0323±0,0021
	Świnoujście	3,3062±0,1626	1,8004±0,0408	0,1701±0,0102
	Złocieniec	1,4715±0,0202	0,7365±0,0272	0,0239±0,0001
		2,4216±0,0331	1,5216±0,0515	0,0317±0,0050
\bar{x}	2,4468±0,0841	1,3237±0,0349	0,0645±0,0044	
Gołąbek cukrowy <i>Russula alutacea</i> (Pers.:Fr.) Fr.	Gryfino	0,0743±0,0032	0,0509±0,0038	0,0467±0,0075
Koźlarz babka <i>Leccinum scabrum</i> (Bull.: Fr.) Gray	Złocieniec	0,3706±0,0090	0,4085±0,0032	0,0839±0,0007
Krowiak podwinięty <i>Paxillus involutus</i> (Batsch.: Fr.) Fr.	Gryfino	0,0373±0,0033	0,0267±0,0031	0,2415±0,0103
		0,0170±0,0017	0,0213±0,0038	0,3903±0,0144
	\bar{x}	0,0271±0,0025	0,0240±0,0034	0,3159±0,0124
Podgrzybek brunatny <i>Xerocomus badius</i> (Fr.) Kühner ex E. J. Gilbert	Gryfino	0,1681±0,0019	0,0523±0,0093	0,2105±0,0014
		0,0882±0,0060	0,0699±0,0004	0,2307±0,0355
		0,0680±0,0113	0,0384±0,0055	0,1732±0,0008
		0,1155±0,0054	0,0662±0,0040	0,1880±0,0032
		0,1025±0,0025	0,0940±0,0020	0,1020±0,0137
		0,0545±0,0011	0,0335±0,0031	0,1183±0,0051
		0,1056±0,0106	0,0882±0,0041	0,3759±0,0015
	Wolin	0,0991±0,0019	0,0902±0,0029	0,2133±0,0070
	Złocieniec	0,1721±0,0040	0,0936±0,0066	0,1055±0,0193
\bar{x}	0,1082±0,0050	0,0696±0,0042	0,1908±0,0097	
Podgrzybek zajączek <i>Xerocomus subtomentosus</i> (L.: Fr.) Quél.	Gryfino	0,5258±0,0200	0,1215±0,0131	0,1707±0,0028
	Police	0,2616±0,0017	0,1546±0,0061	0,0709±0,0213
	\bar{x}	0,3937±0,0109	0,1380±0,0096	0,1208±0,0121

Zawartość rtęci we wszystkich owocnikach obu badanych gatunków (czubajki kani i borowika szlachetnego) przekraczała nawet kilkakrotnie (ponad 6 razy) dopuszczalną zawartość rtęci w suszu grzybowym, która wg nieobowiązującego już rozporządzenia Ministra Zdrowia wynosiła $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (7). Współczynniki BCF wskazują, że zarówno czubajka kania, jak i borowik szlachetny kumulują więcej rtęci w kapeluszach niż trzonach (borowik szlachetny 2,15 razy więcej, a czubajka kania ok. 1,88 razy więcej (tab. II).

Tabela II. Współczynniki bioakumulacji rtęci (BCF)

Table II. Bioaccumulation factors (BCF) for mercury

Gatunek	Miejsce zbioru	BCF _{K/T} ¹⁾	BCF _{K/G} ²⁾	BCF _{T/G} ³⁾
Borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i> Bull.: Fr.	Choszczno	2,16	155,21	71,98
	Świnoujście	2,15	67,08	31,25
	\bar{x}	2,15	111,14	51,61
Czubajka kania <i>Macrolepiota procera</i> (Scop. ex Fr.) Singer	Choszczno	2,09	80,23	38,32
	Świnoujście	1,84	19,43	10,58
	Złocieniec	2,00	61,66	30,86
		1,59	76,40	48,00
\bar{x}	1,88	59,43	31,94	
Gołąbek cukrowy <i>Russula alutacea</i> (Pers.: Fr.) Fr.	Gryfino	1,46	1,59	1,09
Koźlarz babka <i>Leccinum scabrum</i> (Bull.: Fr.) Gray	Złocieniec	0,91	4,42	4,87
Krowiak podwinięty <i>Paxillus involutus</i> (Batsch.: Fr.) Fr.	Gryfino	1,39	0,15	0,11
		0,79	0,04	0,05
	\bar{x}	1,09	0,10	0,08
Podgrzybek brunatny <i>Xerocomus badius</i> (Fr.) Kühner ex E. J. Gilbert	Gryfino	3,22	0,80	0,25
		1,26	0,38	0,30
		1,77	0,39	0,22
		1,74	0,61	0,35
		1,09	1,00	0,92
		1,63	0,46	0,28
		1,20	0,28	0,23
	Wolin	1,10	0,46	0,42
	Złocieniec	1,84	1,63	0,89
	\bar{x}	1,65	0,67	0,43
Podgrzybek zajęczek <i>Xerocomus subtomentosus</i> (L.: Fr.) Quél.	Gryfino	4,33	3,08	0,71
	Police	1,69	3,69	2,18
	\bar{x}	3,38	3,38	1,45

1) BCF_{K/T} - współczynnik bioakumulacji w kapeluszu w stosunku do trzonu;2) BCF_{K/G} - współczynnik bioakumulacji w kapeluszu w stosunku do gleby;3) BCF_{T/G} - współczynnik bioakumulacji w trzonie w stosunku do gleby.

Nie stwierdzono statystycznie istotnych korelacji (współczynnik korelacji Spearmana, $p \leq 0,05$) pomiędzy zawartością Hg w kapeluszach lub trzonach i w glebie w przypadku wszystkich badanych gatunków.

Odnotowano ponad 150 razy większą koncentrację Hg (tab. II) w kapeluszu owocnika borowika szlachetnego zebranego w Choszczynie w stosunku do jej zawartości w glebie oraz $BCF_{K/G}$ wynoszący przeszło 80 w przypadku czubajki kani (tab. II), co świadczy o nadmiernym pobieraniu Hg z gleby.

Podobne wyniki koncentracji rtęci w owocnikach borowików szlachetnych w porównaniu do wyników badań własnych (kapelusz – $2,3412 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; trzon – $1,0882 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (tab. I), stwierdzono w owocnikach tego gatunku grzybów zebranych na terenie Zaborskiego Parku Krajobrazowego (8), w Augustowie (9) oraz na obszarze Wdzydzkiego Parku Krajobrazowego (10).

Czubajka kania odznacza się silną zdolnością bioakumulacyjną rtęci, o czym świadczą otrzymane wyniki, potwierdzone badaniami wykonanymi na owocnikach grzybów z terenu Trójmiejskiego Parku Krajobrazowego (11) oraz z okolic Polanowic w gminie Gubin (12) i z Wyżyny Wieluńskiej (13).

Zdecydowanie niższą zawartość rtęci stwierdzono w owocnikach podgrzybków brunatnych – średnio $0,1082 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w kapeluszach oraz $0,0696 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w trzonach (tab. I). Wyliczone współczynniki wskazują na większą kumulację Hg w kapeluszach niż w trzonach (średni $BCF_{K/T} = 1,65$). Natomiast współczynniki $BCF_{K/G}$ i $BCF_{T/G}$ są mniejsze niż 1 (tab. II). Większą zawartość rtęci niż w podgrzybku brunatnym stwierdzono w podgrzybkach zajączkach (średnia zawartość Hg w kapeluszu wynosiła $0,3937 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tab. I). Współczynnik $BCF_{K/T}$ wskazują na większą kumulację Hg w kapeluszach niż w trzonach oraz nadmierny pobór rtęci z gleby ($BCF_{K/G}$ równy 3,38) (tab. II).

Najniższą koncentrację rtęci zaobserwowano w owocnikach krowiaków podwiniętych (średnio $0,0271 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (tab. I). Natomiast wartości współczynnika BCF odnoszące się do gleby wskazują na wykluczanie tego pierwiastka z owocników krowiaka podwiniętego ($BCF_{K/G} = 0,1$ a $BCF_{T/G} = 0,8$) (tab. II). Zarówno w otrzymanych wynikach, jak i badaniach wykonanych w przeszłości, owocniki krowiaków podwiniętych kumulują rtęć w małym stopniu, niezależnie od tego czy zawartość tego pierwiastka w glebie jest wysoka, czy niska. Wyższą zawartość rtęci w owocnikach tego gatunku stwierdzono na obszarze wyżyny Wieluńskiej (13) (kapelusz – $0,12 \pm 0,095 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, trzon – $0,061 \pm 0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Należy zauważyć, że w grzybach zebranych na terenie gminy Kościerzyna (14) odnotowano wyższą zawartość rtęci w trzonach niż w kapeluszach owocników (odpowiednio $0,031 \pm 0,013 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $0,024 \pm 0,007 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), a podobną zależność stwierdzono w badaniach własnych w przypadku jednej z badanych próbek z okolic Gryfina (trzon – $0,0213 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i kapelusz – $0,0170 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (tab. I).

Owocniki kozłarza babki (kapelusz – $0,3706 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) kumulują rtęć w podobnym stopniu, jak owocniki podgrzybka zajączka ($0,3937 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (tab. I). Stwierdzono podobną kumulację rtęci w owocnikach tego gatunku w badaniach własnych (kapelusz – $0,40850 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i trzon – $3706 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) oraz owocnikach kozłarza babki zebranych na obszarze gminy Kościerzyna (kapelusz – $0,37 \pm 0,33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, trzon – $0,22 \pm 0,16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), w Augustowie (kapelusz – $0,23 \pm 0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) oraz na Wyżynie Wieluńskiej (kapelusz – $0,5 \pm 0,23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, trzon – $0,32 \pm 0,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (14, 9, 13). W wyżej wymienionych pracach (14, 9, 13) stwierdzono większą kumulację rtęci w kapeluszach niż w trzonach owocnika, a w badaniach własnych stwierdzono zależność odwrotną: wyższą koncentrację rtęci w trzonie ($0,4085 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) niż w kapeluszu ($0,3706 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (tab. II).

WNIOSKI

1. Spośród badanych gatunków grzybów najsilniej gromadzą rtęć borowik szlachetny i czubajka kania.
2. W większości przypadków grzyby gromadzą więcej rtęci w kapeluszach niż w trzonach owocników.
3. Stwierdzono następującą zależność dotyczącą zdolności bioakumulacyjnych względem rtęci wśród grzybów z tej samej rodziny systematycznej (prawdziwki *Boletus*): borowik szlachetny > podgrzybek zajączek > podgrzybek brunatny.

N. Mazurkiewicz, J. Podlasińska

THE MERCURY CONTENT OF MACROFUNGI FROM AREA
OF WEST POMERANIAN DISTRICT

Summary

Mercury content was quantified in 7 species of macrofungi and the soil samples collected in the area of West Pomeranian province. The total mercury content in dried weight of mushrooms was determined using atomic absorption spectrometer AMA 254. The analysis showed highest concentrations of mercury in fruiting bodies of king bolete and parasol mushroom. The lowest concentration of mercury was observed in fruiting bodies of involute paxillus. In most of cases, mushrooms accumulate more mercury in the caps than in the stalks, while the ability to accumulate heavy metals differs between individual species.

PIŚMIENNICTWO

1. *Romàn de M., Boa E., Woodward S.*: Wild-gathered fungi for health and rural livelihoods. *Proc. Nutr. Soc.*, 2006; 65: 190-197. – 2. *Rocznik Statystyczny Rolnictwa*, Warszawa, 2010 – 3. *Kalač P., Svoboda L.*: A review of trace element concentrations in edible mushrooms. *Food Chemistry*, 2000; 69: 273-281. – 4. *Falandysz J., Frankowska A.*: Biokumulacja pierwiastków i radionuklidów przez grzyby wielkoowocnikowe. *Przegląd bibliograficzny dla ziem polskich, Roczn. PZH*, 2000; 51: 321-344. – 5. *Chmielnicka J.*: Metale i metaloidy. *Toksykologia, Seńczuk W.*, PZWL, Warszawa, 2002: 433-511. – 6. *Pierzynowska J., Uchto K., Górnicka M.*: Próba oszacowania pobrania rtęci z racją pokarmową w latach 1997–2006 w Polsce. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009; 42(4): 1129-1134. – 7. *Dz. U. Nr 37*, poz. 326; 2003; Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. – 8. *Falandysz J., Strumnik K.*: Rtęć w grzybach jadalnych z Zaborskiego Parku Krajobrazowego., *Aura*, 2000; 6: 15-16. – 9. *Falandysz J., Bielawski L.*: Mercury content of wild edible mushrooms collected near the town of Augustów. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2001; 10: 67-71. – 10. *Falandysz J., Świeczkowski A., Danisiewicz D.*: Zawartość rtęci w grzybach jadalnych na terenie Wdzydzkiego Parku Krajobrazowego. *Bromat. i Chem. Toksykol.*, 1999; 32(2): 201-205.
11. *Falandysz J., Brzostowski A., Nosewicz M., Danisiewicz D., Frankowska A., Apanasewicz D., Bielawski L.*: Rtęć w grzybach jadalnych z terenu Trójmiejskiego Parku Krajobrazowego., *Bromat. i Chem. Toksykol.*, 2000; 33(2): 177-182. – 12. *Falandysz J., Kryszewski K.*: Rtęć w grzybach i substracie spod grzybów z okolicy Polanowic w gminie Gubin, województwo zielonogórskie. *Roczn. PZH*, 1996; 47: 377-388. – 13. *Danisiewicz D., Falandysz J., Strumnik K., Hałaczkiwicz J.*: Mercury in mushrooms and underlying soil from the Wieluńska Upland., *The III Conference on Trace Metals. Effects on organisms and environment*. 2000: 177. – 14. *Falandysz J., Marcinowicz A., Danisiewicz D., Galecka K.*: Rtęć w grzybach i substracie spod grzybów w rejonie Łubiany, gmina Kościerzyna. *Bromat. i Chem. Toksykol.* 1997; 30(1): 63-68.